



FR 03/02560

18 FEB 2005

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

REC'D 12 DEC 2003

WIPO

PCT

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 20 NOV. 2003

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr



REMISE DES PIÈCES DATE <b>30 AOUT 2002</b> LIEU <b>INPI PARIS F</b> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>30 AOUT 2002</b> Vos références pour ce dossier (facultatif) <b>R 02121</b>		<input checked="" type="checkbox"/> <b>NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b> RHODIA SERVICES Marc DELENNE Direction de la Propriété Industrielle 40, rue de la Haie-Coq 93306 AUBERVILLIERS CEDEX	
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input checked="" type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie <b>1656</b>	
<input checked="" type="checkbox"/> <b>NATURE DE LA DEMANDE</b> Demande de brevet Demande de certificat d'utilité Demande divisionnaire Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale		Cochez l'une des cases suivantes <input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> N° _____ Date _____ N° _____ Date _____ N° _____ Date _____	
<input checked="" type="checkbox"/> <b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) COMPOSE FORME DE SILICE PRECIPITEE ET DE PHOSPHATE ET SON UTILISATION COMME SUPPORT DE LIQUIDE A APPORT NUTRITIONNEL ET COMME AGENT ANTIMOTTANT A APPORT NUTRITIONNEL.			
<input checked="" type="checkbox"/> <b>DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<input checked="" type="checkbox"/> <b>DEMANDEUR</b> (Cochez l'une des 2 cases) Nom ou dénomination sociale Prénoms Forme juridique N° SIREN Code APE-NAF		<input type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique RHODIA CHIMIE 26, quai Alphonse Le Gallo 93306 BOULOGNE-BILLANCOURT CEDEX FRANCE FRANÇAISE N° de téléphone (facultatif) 01 55 38 40 00 N° de télécopie (facultatif) 01 55 38 44 00 Adresse électronique (facultatif)	
Domicile ou siège Rue Code postal et ville Pays Nationalité		26, quai Alphonse Le Gallo 93306 BOULOGNE-BILLANCOURT CEDEX FRANCE FRANÇAISE	
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			



# CONFIRMATION

## BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE  
page 2/2



REMISE DES PIÈCES DATE 75 INPI PARIS F		OBJET 0210836	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		DB 540 Q W / 010501	
Vos références pour ce dossier : (facultatif)		R 02121	
6 MANDATAIRE (s) (facultatif)			
Nom		DELENNE	
Prénom		Marc	
Cabinet ou Société		RHODIA SERVICES Direction de la propriété Industrielle	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		11/02/1998	
Adresse	Rue	40, rue de la Hale-Cocq	
	Code postal et ville	[9 3 3 0 6] AUBERVILLIERS CEDEX	
	Pays	FRANCE	
N° de téléphone (facultatif)		01 53 56 54 08	
N° de télécopie (facultatif)		01 53 56 54 10	
Adresse électronique (facultatif)		marc.delenne@eu.rhodia.com	
7 INVENTEUR (s)		Les inventeurs sont des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
8 CARACTÈRE DE NOUVEAUTÉ		Indiquer un caractère de nouveauté de l'invention (à remplir ou à cocher) :	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> Établissement immédiat <input type="checkbox"/> Établissement différé	
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG [ ] [ ] [ ] [ ] [ ] [ ] [ ] [ ] [ ] [ ]	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) 30/08/02 Marc DELENNE Direction de la Propriété Industrielle		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI  C. TRAN	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**COMPOSE FORME DE SILICE PRECIPITEE ET DE PHOSPHATE ET SON  
UTILISATION COMME SUPPORT DE LIQUIDE A APPORT NUTRITIONNEL ET  
COMME AGENT ANTIMOTTANT A APPORT NUTRITIONNEL**

5        La présente invention concerne de nouveaux composés à base de silice précipitée et de phosphate, en particulier de phosphate de calcium, utilisables comme support de liquide, notamment de complément liquide d'alimentation animale, et de préférence, simultanément, comme additif nutritionnel notamment pour animaux.

10       Elle est également relative à des compositions comprenant un liquide, notamment un complément liquide d'alimentation animale, absorbé sur un support formé par un tel nouveau composé à base de silice précipitée et de phosphate.

15       Enfin, la présente invention est également relative à l'utilisation de ces composés, de préférence après broyage, à titre d'agent antimottant, d'agent d'aide au procédé d'atomisation de liquide, au procédé de broyage de solide ou au pastillage/tablettage, et de préférence, simultanément, comme additif nutritionnel notamment pour animaux.

20       Il est connu de conditionner des liquides, notamment des additifs d'alimentation animale, sur des supports solides, en particulier sur un support silice. Ce conditionnement a généralement pour but de transformer un liquide non ou difficilement manipulable en poudre fluide pouvant être stockée facilement, par exemple en sac ou en vrac, et manipulable plus aisément, et pouvant aussi se disperser sans difficulté et bien se mélanger à d'autres constituants solides divisés.

25       Dans l'exposé qui suit, on entend par composition conditionnée la composition ainsi obtenue, c'est-à-dire un liquide absorbé sur un support silice.

30       Cette composition conditionnée doit pouvoir être manipulée facilement, ce qui implique une bonne fluidité et un faible poussierage, d'où une bonne résistance mécanique et donc une bonne résistance à l'attrition du support. Elle doit également présenter une teneur assez importante en matière active (liquide), d'où une grande capacité d'absorption pour le support, ainsi qu'une densité assez élevée. Ces différentes exigences sont parfois contradictoires et ne sont pas nécessairement remplies par les supports silice de l'art antérieur.

35       Le but de l'invention est de fournir de nouveaux composés, constituant notamment une alternative aux supports silice connus, et convenant ainsi particulièrement bien au conditionnement des liquides, surtout au conditionnement des compléments liquides d'alimentation animale.

Dans ce but notamment, l'un des objets de l'invention consiste en un composé (ou mixte) susceptible d'être obtenu par séchage par atomisation d'une suspension, notée S par la suite, contenant une silice précipitée et un phosphate choisi parmi les phosphates d'éléments des groupes Ia ou IIa de la Classification Périodique des Eléments et les phosphates de terres rares.

Si la silice précipitée peut être éventuellement utilisée sous sa forme solide telle quelle (forme sèche) ou sous la forme d'une suspension aqueuse obtenue par redispersion dans l'eau de la silice précipitée sous forme solide, la silice précipitée est, de manière très avantageuse, employée sous la forme d'un gâteau de filtration ou d'une suspension directement issus de son procédé de préparation (réaction de précipitation).

La présente invention propose également dans ce but un composé (ou mixte) formé de silice précipitée et d'au moins un phosphate choisi parmi les phosphates d'éléments des groupes Ia ou IIa de la Classification Périodique des Eléments et les phosphates de terres rares.

Selon l'invention, le séchage est effectué par atomisation (co-atomisation), c'est-à-dire par pulvérisation de la suspension S dans une atmosphère chaude (« spray-drying »). Le composé (ou mixte) selon l'invention peut être dénommé « co-atomisat ». Le séchage est, de manière avantageuse, effectué au moyen d'un atomiseur à buses, par exemple monofluides ou à pression liquide. La température de sortie de l'atomiseur employé est habituellement inférieure à 170 °C, en particulier inférieure à 140 °C ; elle est par exemple comprise entre 100 et 135 °C.

De manière préférée, la suspension S présente immédiatement avant son séchage un taux de matière sèche compris entre 16 et 24 % en poids, en particulier entre 18 et 24 % en poids, par exemple entre 18 et 22 % en poids.

Selon une variante de l'invention, la suspension S est obtenue par mélange de deux précurseurs d'un phosphate choisi parmi les phosphates d'éléments des groupes Ia ou IIa de la Classification Périodique des Eléments et les phosphates de terres rares, avec une suspension de silice précipitée. Par « deux précurseurs » d'un phosphate, on entend, d'une part, un précurseur apportant la « partie » phosphate proprement dite, choisi, par exemple, parmi l'acide orthophosphorique  $H_3PO_4$  et ses sels de formule  $NH_4H_2PO_4$ ,  $NaH_2PO_4$ ,  $KH_2PO_4$ ,  $(NH_4)_2HPO_4$ , et, d'autre part, un précurseur apportant la « partie » élément du groupe Ia ou du groupe IIa de la Classification Périodique des Eléments ou terre rare, choisi, par exemple, dans le cas du calcium, parmi la chaux  $Ca(OH)_2$ , le nitrate de calcium  $Ca(NO_3)_2$  et le chlorure de calcium  $CaCl_2$ .

En général, dans cette variante, les deux précurseurs du phosphate sont ajoutés, dans la suspension de silice précipitée, le plus souvent sous agitation, chacun sous forme solide (c'est-à-dire forme sèche : poudre notamment) ou, de préférence, sous forme d'une solution aqueuse (ce qui inclut le cas où l'un est  
5 ajouté sous forme solide et l'autre sous forme d'une solution), dans des conditions telles que ledit phosphate, choisi parmi les phosphates d'éléments des groupes Ia ou IIa de la Classification Périodique des Eléments et les phosphates de terres rares, se forme. Les deux précurseurs dudit phosphate peuvent être ajoutés de manière simultanée dans la suspension de silice précipitée ; de préférence, ils  
10 sont ajoutés de manière successive, le précurseur apportant la « partie » phosphate proprement dite étant ajouté le premier.

Le mélange obtenu peut éventuellement subir une opération de délitage, qui permet notamment d'abaisser si nécessaire la viscosité de la suspension à sécher ultérieurement. L'opération de délitage peut être en particulier réalisée par  
15 passage du mélange dans un broyeur, notamment de type colloïdal ou à billes, ou, de préférence, dans un agitateur à fort cisaillement, par exemple en présence d'eau. Il est à noter que l'opération de délitage peut être confondue avec l'opération de mélange.

Le mélange et l'éventuel délitage sont en général effectués à une  
20 température comprise entre 15 et 70 °C, par exemple entre 20 et 50 °C.

Dans cette variante, la suspension de silice précipitée utilisée initialement peut être directement issue du procédé de préparation de la silice précipitée ou obtenue par délitage du gâteau de filtration issu de ce procédé de préparation (réaction de précipitation). Cette suspension de silice précipitée présente, en  
25 général, un taux de matière sèche compris entre 16 et 24 % en poids, en particulier entre 18 et 24 % en poids, par exemple entre 18 et 22 % en poids.

Selon une autre variante de l'invention, la suspension S est obtenue par mélange, en général sous agitation, d'une part, soit d'une silice précipitée constituée par un gâteau de filtration issu de la réaction de précipitation de cette  
30 silice, soit d'une suspension de silice précipitée, de préférence obtenue par délitage d'un gâteau de filtration issu de la réaction de précipitation de cette silice, avec, d'autre part, un phosphate choisi parmi les phosphates d'éléments des groupes Ia ou IIa de la Classification Périodique des Eléments et les phosphates de terres rares.

35 L'opération de délitage du gâteau de filtration permet notamment d'abaisser sa viscosité et peut être en particulier effectuée par passage du gâteau dans un agitateur à fort cisaillement ou dans un broyeur, notamment de type colloïdal ou à

billes, par exemple en présence d'eau, et de préférence en présence d'un composé de l'aluminium, notamment d'aluminate de sodium.

De même, le mélange obtenu, à partir, d'une part, soit de la silice précipitée constituée par le gâteau de filtration, soit de la suspension de silice précipitée, et, d'autre part, du phosphate, peut éventuellement subir une opération de délitage, permettant notamment d'abaisser si nécessaire sa viscosité. L'opération de délitage peut être en particulier réalisée par passage du mélange dans un broyeur, notamment de type colloïdal ou à billes, ou, de préférence, dans un agitateur à fort cisaillement, par exemple en présence d'eau. Il est à noter que l'opération de délitage peut être confondue avec l'opération de mélange. Lorsque l'on utilise de la silice précipitée constituée par un gâteau de filtration, une opération de délitage est en général effectuée.

Le mélange et l'éventuel délitage sont en général effectués à une température comprise entre 15 et 70 °C, par exemple entre 20 et 50 °C.

Le phosphate peut être ici mis en œuvre sous forme d'une suspension aqueuse ou sous forme solide (par exemple, granulés ou de préférence poudre), de l'eau étant éventuellement ajoutée également dans la suspension de silice précipitée, en général sous agitation.

Dans cette variante, l'éventuelle suspension de silice précipitée utilisée initialement présente, en général, un taux de matière sèche compris entre 16 et 24 % en poids, en particulier entre 18 et 24 % en poids, par exemple entre 18 et 22 % en poids.

Enfin, même si cela ne constitue pas une variante préférée de l'invention, la suspension S peut éventuellement être obtenue par mélange, d'une part, de silice précipitée sous forme solide, avec, d'autre part, une solution d'un phosphate choisi parmi les phosphates d'éléments des groupes Ia ou IIa de la Classification Périodique des Éléments et les phosphates de terres rares.

La silice précipitée, notamment sous forme d'une suspension ou d'un gâteau de filtration, utilisée selon l'invention, est de préférence préparée par un procédé du type comprenant la réaction d'un silicate avec un agent acidifiant, puis une éventuelle opération de séparation (séparation liquide-solide), la précipitation de la silice étant réalisée de la manière suivante :

(1) on forme un pied de cuve initial comportant au moins une partie de la quantité totale de silicate engagé dans la réaction et, en général, au moins un électrolyte, la concentration en silicate (exprimée en  $\text{SiO}_2$ ) dans ledit pied de cuve initial étant inférieure à 100 g/l, notamment à 90 g/l, et la concentration en électrolyte (sulfate de sodium par exemple) dans ledit pied de cuve initial étant inférieure à 17 g/l, par exemple inférieure à 14 g/l,

(2) on ajoute l'agent acidifiant audit pied de cuve jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel d'au moins environ 7, généralement comprise entre environ 7 et 8,

5 (3) on ajoute au milieu réactionnel de l'agent acidifiant et, le cas échéant, simultanément la quantité restante du silicate.

Il est à noter, d'une manière générale, que le procédé concerné est un procédé de synthèse de silice de précipitation, c'est-à-dire que l'on fait agir, dans des conditions particulières, un agent acidifiant sur un silicate.

10 Le choix de l'agent acidifiant et du silicate se fait d'une manière connue en soi.

On utilise généralement comme agent acidifiant un acide minéral fort tel que l'acide sulfurique, l'acide nitrique ou l'acide chlorhydrique, ou un acide organique tel que l'acide acétique, l'acide formique ou l'acide carbonique.

15 L'agent acidifiant peut être dilué ou concentré ; sa normalité peut être comprise entre 0,4 et 36 N, par exemple entre 0,6 et 1,5 N.

En particulier, dans le cas où l'agent acidifiant est l'acide sulfurique, sa concentration peut être comprise entre 40 et 180 g/l, par exemple entre 60 et 130 g/l.

20 On peut par ailleurs utiliser en tant que silicate toute forme courante de silicates tels que métasilicates, disilicates et avantageusement un silicate de métal alcalin, notamment le silicate de sodium ou de potassium.

Le silicate peut présenter une concentration (exprimée en  $\text{SiO}_2$ ) comprise entre 40 et 330 g/l, par exemple entre 60 et 300 g/l, en particulier entre 60 et 260 g/l.

25 De manière générale, on emploie, comme agent acidifiant, l'acide sulfurique, et, comme silicate, le silicate de sodium.

Dans le cas où l'on utilise le silicate de sodium, celui-ci présente, en général, un rapport pondéral  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  compris entre 2 et 4, par exemple entre 3,0 et 3,8.

30 Le pied de cuve initial comprend en général un électrolyte. Le terme d'électrolyte s'entend ici dans son acceptation normale, c'est-à-dire qu'il signifie toute substance ionique ou moléculaire qui, lorsqu'elle est en solution, se décompose ou se dissocie pour former des ions ou des particules chargées. On peut citer comme électrolyte un sel du groupe des sels des métaux alcalins et alcalino-terreux, notamment le sel du métal de silicate de départ et de l'agent  
35 acidifiant, par exemple le chlorure de sodium dans le cas de la réaction d'un silicate de sodium avec l'acide chlorhydrique ou, de préférence, le sulfate de sodium dans le cas de la réaction d'un silicate de sodium avec l'acide sulfurique.



Dans le cas (préféré) d'un pied de cuve de départ ne comprenant qu'une partie de la quantité totale de silicate engagé dans la réaction, on procède, dans l'étape (3), à une addition simultanée d'agent acidifiant et de la quantité restante de silicate.

5 Cette addition simultanée est de préférence réalisée de manière telle que la valeur du pH soit constamment égale (   $\pm 0,2$  près)   celle atteinte à l'issue de l'étape (2).

En général, dans une étape suivante, on ajoute au milieu réactionnel une quantité supplémentaire d'agent acidifiant, de préférence jusqu'à l'obtention d'une  
10 valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 3 et 6,5, en particulier entre 4 et 6,5.

Il peut être alors avantageux d'effectuer, après cette addition d'une quantité supplémentaire d'agent acidifiant, un mûrissement du milieu réactionnel, ce mûrissement pouvant par exemple durer de 2 à 60 minutes, notamment de 3 à 20  
15 minutes.

Dans le cas d'un pied de cuve de départ comprenant la quantité totale du silicate engagé dans la réaction, on procède, dans l'étape (3), à une addition d'agent acidifiant, de préférence jusqu'à l'obtention d'une valeur du pH du milieu réactionnel comprise entre 3 et 6,5, en particulier entre 4 et 6,5.

20 Il peut être également alors avantageux d'effectuer, après cette étape (3), un mûrissement du milieu réactionnel, ce mûrissement pouvant par exemple durer de 2 à 60 minutes, notamment de 3 à 20 minutes.

L'enceinte réactionnelle dans laquelle est mis en œuvre l'ensemble de la réaction du silicate avec l'agent acidifiant est habituellement muni d'un  
25  quipement d'agitation et d'un équipement de chauffage adéquats.

L'ensemble de la réaction du silicate avec l'agent acidifiant est généralement réalisé entre 70 et 98  C.

Selon une variante du procédé, l'ensemble de la réaction du silicate avec l'agent acidifiant est effectué à une température constante, de préférence  
30 comprise entre 80 et 95  C.

Selon une autre variante (préférée) du procédé, la température de fin de réaction est plus élevée que la température de début de réaction : ainsi, on maintient la température au début de la réaction de préférence entre 70 et 95  C, puis on augmente la température, de préférence jusqu'à une valeur comprise  
35 entre 80 et 98  C, valeur à laquelle elle est maintenue jusqu'à la fin de la réaction.

On obtient, à l'issue des étapes qui viennent d'être décrites, une bouillie/suspension de silice qui peut ensuite subir une opération de séparation liquide-solide.

En général, ladite séparation comprend une filtration et un lavage à l'aide d'un filtre équipé d'un moyen de compactage.

Ce filtre peut être un filtre à bande équipé d'un rouleau assurant le compactage.

5       Cependant, ce filtre est de préférence un filtre presse ; la séparation comprend alors en général une filtration, un lavage puis un compactage, au moyen dudit filtre.

10       Le phosphate mis en œuvre dans le cadre de l'invention est choisi parmi les phosphates d'éléments des groupes Ia ou IIa de la Classification Périodiques des Eléments et les phosphates de terres rares.

15       Il est généralement choisi parmi les phosphates de sodium, de potassium, de calcium, de magnésium et de terres rares (notamment de cérium, lanthane). De préférence, ledit phosphate est un phosphate de calcium, en particulier un phosphate mono-calcique (MCP), dénommé également dihydrogénophosphate de calcium, de formule  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , un phosphate di-calcique (DCP), dénommé également hydrogénophosphate de calcium, de formule  $\text{CaHPO}_4$ , ou un phosphate tri-calcique (TCP), dénommé également hydroxyapatite ; de manière très préférée, on utilise un phosphate mono-calcique (MCP) ou un phosphate di-calcique (DCP).

20       Les phosphates employés présentent en général un taille médiane de particules  $d_{50}$  inférieure à 100  $\mu\text{m}$ , en particulier inférieure à 50  $\mu\text{m}$ , notamment inférieure à 25  $\mu\text{m}$ .

Les composés selon l'invention peuvent éventuellement être soumis à un post-traitement thermique.

25       Dans l'exposé qui suit, la densité de remplissage à l'état tassé (DRT) et la densité de remplissage à l'état non tassé (DNT) sont déterminées selon la norme NF T 30-042.

La prise d'huile DOP est mesurée selon la norme NF T 30-022 (mars 1953) en mettant en œuvre le dioctylphtalate.

30       Les volumes poreux donnés sont mesurés par porosimétrie au mercure ; la préparation de chaque échantillon peut se faire comme suit : chaque échantillon est préalablement séché pendant 2 heures en étuve à 200 °C, puis placé dans un récipient à essai dans les 5 minutes suivant sa sortie de l'étuve et dégazé sous vide, par exemple à l'aide d'une pompe à tiroirs rotatifs ; les diamètres de pores (porosimètre MICROMERITICS Autopore III 9420) sont calculés par la relation de WASHBURN avec un angle de contact  $\theta$  égal à 140 ° et une tension superficielle  $\gamma$  égale à 484 Dynes/cm (ou N/m).

35

La surface spécifique BET est déterminée selon la méthode de BRUNAUER - EMMET - TELLER décrite dans "The journal of the American Chemical Society", Vol. 60, page 309, février 1938 et correspondant à la norme internationale ISO 5794/1 (annexe D).

5 La surface spécifique CTAB est la surface externe déterminée selon la norme NF T 45007 (novembre 1987) (5.12).

L'Indice de Carr ( $I_c$ ) des composés selon l'invention, qui illustre leur fluidité (coulabilité), est déterminé par la relation suivante :  $I_c = (DRT - DNT) / DRT$ .

La résistance à l'attrition des composés selon l'invention est déterminée de  
10 la manière suivante : elle est exprimée comme pourcentage de particules, dans une coupe 100  $\mu\text{m}$  - 200  $\mu\text{m}$  obtenue par tamisage, restant après attrition pendant 2 minutes (résistance à l'attrition notée  $R_{at2}$ ), pendant 5 minutes (résistance à l'attrition notée  $R_{at5}$ ) et pendant 10 minutes (résistance à l'attrition notée  $R_{at10}$ ), sur  
15 un tamis vibrant de 50  $\mu\text{m}$ , en présence de 50 billes en verre de diamètre de 4 mm, la masse initiale de particules d'échantillon disposées au départ sur le tamis vibrant étant de 1 gramme. Lors de la procédure d'attrition, la vibration du tamis est assurée par une table vibrante de type RETSCH VE 1000 utilisée à 2 mm d'amplitude.

Le diamètre médian  $d_{50}$  (en masse) est déterminé à l'aide d'un granulomètre  
20 MALVERN Mastersizer 2000 et son échantillonneur de suspension Hydro 2000G.

Les composés (ou mixtes) selon l'invention possèdent en général une teneur en phosphate, choisi parmi les phosphates d'éléments des groupes Ia ou IIa de la Classification Périodiques des Eléments et les phosphates de terres rares, d'au moins 10 % en poids, de préférence d'au moins 20 % en poids (en sec). De  
25 manière avantageuse, leur teneur en phosphate est comprise entre 20 et 60 % en poids, en particulier entre 20 et 50 % en poids. Elle peut notamment varier entre 20 et 40 % en poids, par exemple entre 20 et 35 % en poids.

Les composés selon l'invention se présentent de manière avantageuse sous une forme particulière, en l'occurrence sous forme de billes sensiblement  
30 sphériques, dont le diamètre médian  $d_{50}$  est, en général, d'au moins 80  $\mu\text{m}$ , de préférence d'au moins 100  $\mu\text{m}$  ; ce diamètre est par exemple compris entre 100 et 400  $\mu\text{m}$ , notamment entre 110 et 300  $\mu\text{m}$ , en particulier entre 130 et 280  $\mu\text{m}$ . Ces billes possèdent généralement un facteur de sphéricité (défini comme indiqué dans la demande WO 98/35751, la valeur 1 correspondant à une sphère parfaite)  
35 d'au moins 0,900, en particulier d'au moins 0,920, par exemple d'au moins 0,940. Leur facteur de sphéricité peut être d'au moins 0,960. De manière préférée, ces billes sont pleines (c'est-à-dire non creuses) et non poussiérantes, c'est-à-dire ne

gènèrent pas ou quasiment pas de poussières, notamment lors de leur manipulation.

Les composés conformes à l'invention possèdent, de manière avantageuse, d'une part, une bonne résistance/cohésion mécanique, en particulier une bonne  
 5 résistance à l'attrition, ce qui leur procure leur caractère non poussiérant notamment lors de leur manipulation, et, d'autre part, une porosité leur conférant un haut pouvoir d'absorption.

En général, ils possèdent ainsi:

- une résistance à l'attrition  $R_{at2}$  d'au moins 60 %, en particulier d'au moins  
 10 80 %, notamment d'au moins 82 %, et/ou
- une résistance à l'attrition  $R_{at5}$  d'au moins 50 %, en particulier d'au moins 55 %, et/ou
- une résistance à l'attrition  $R_{at10}$  d'au moins 15 %, en particulier d'au moins  
 15 17 %.

Leur prise d'huile DOP est habituellement supérieure à 170 ml/100g, notamment supérieure à 210 ml/100g. Elle peut être d'au moins 230 ml/100g, par exemple d'au moins 240 ml/100g.

Les composés selon l'invention possèdent avantageusement une prise d'huile DOP supérieure à la prise d'huile DOP de la composition obtenue par  
 20 mélange à sec de ladite silice précipitée sous forme solide et dudit phosphate sous forme solide.

Leur volume poreux ( $V_{d1}$ ) constitué par les pores de diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  peut être d'au moins 1,2  $\text{cm}^3/\text{g}$ , en particulier d'au moins 1,3  $\text{cm}^3/\text{g}$ , notamment d'au moins 1,4  $\text{cm}^3/\text{g}$ ; il peut être par exemple d'au moins 1,5  $\text{cm}^3/\text{g}$ .  
 25 Il est en général inférieur à 2,2  $\text{cm}^3/\text{g}$ , par exemple à 1,8  $\text{cm}^3/\text{g}$ .

Les composés selon l'invention présentent une densité assez élevée, notamment plus importante que celle de la silice précipitée qu'ils contiennent; leur densité de remplissage à l'état tassé (DRT) est de préférence supérieure à 0,29, en particulier égale à au moins 0,30. Elle peut être d'au moins 0,31, par  
 30 exemple d'au moins 0,33.

Leur surface spécifique BET est généralement comprise entre 60 et 250  $\text{m}^2/\text{g}$ , en particulier entre 90 et 200  $\text{m}^2/\text{g}$ , par exemple entre 100 et 160  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Ils présentent une très bonne fluidité (coulabilité), en général améliorée par rapport à celle de la silice précipitée qu'ils contiennent. Ainsi, ils peuvent posséder  
 35 un indice de Carr ( $I_c$ ) inférieur à 0,1.

Le demandeur a découvert que les composés (ou mixtes) définis ci-dessus présentaient, de manière avantageuse, une haute capacité d'absorption, une fluidité améliorée et une bonne résistance/cohésion mécanique, en particulier une

bonne résistance à l'attrition, d'où un caractère non poussiérant notamment lors de leur manipulation, et convenaient particulièrement bien au conditionnement des liquides.

5 Ainsi, d'autres objets de l'invention consistent en l'utilisation d'un composé décrit ci-dessus comme support de liquide et en une composition conditionnée comprenant au moins un liquide absorbé sur un support formé par un composé défini plus haut.

10 On peut citer comme liquides les liquides organiques tels que les acides organiques, les agents tensio-actifs, par exemple du type anionique ou du type non ionique, les additifs organiques pour caoutchouc/polymères, les pesticides.

Cependant, à titre de liquides, on utilise ici surtout des additifs liquides tels que : des agents conservateurs (acide phosphorique, acide propionique notamment), des arômes, des colorants, des compléments liquides d'alimentation.

15 Les composés décrits précédemment sont particulièrement adaptés au conditionnement des compléments liquides d'alimentation, notamment des compléments liquides d'alimentation animale. Ainsi, on peut par exemple citer la choline, le chlorhydrate de choline, les vitamines telles que les vitamines A, B, C, D, K et, de préférence, la vitamine E (ou son acétate).

20 Un avantage essentiel de la présente invention réside dans le fait que en plus de leur utilisation comme support d'additif liquide, en particulier de complément liquide d'alimentation animale, les composés selon l'invention ont une valeur nutritive, voire thérapeutique, et sont utilisables simultanément comme additif nutritionnel, et même thérapeutique, pour animal, favorisant ainsi le

25 contrôle de la croissance et la santé des animaux notamment d'élevage.

La présente invention permet d'associer dans un seul et même produit un additif nutritionnel, voire même thérapeutique, comme par exemple le phosphate de calcium, avec un additif liquide, notamment un complément liquide d'alimentation, en particulier d'alimentation animale, comme par exemple la

30 vitamine E (ou son acétate).

L'opération d'absorption du liquide sur le support formé par le composé selon l'invention peut s'effectuer de manière classique, en particulier par pulvérisation du liquide sur le support dans un mélangeur.

35 La composition conditionnée conforme à l'invention peut présenter, notamment dans le cas de la vitamine E (ou de son acétate), une teneur en liquide d'au moins 50 % en poids, en particulier comprise entre 50 et 70 %, par exemple entre 50 et 65 %, en poids ; la teneur en liquide peut être d'au moins 52 % en poids. Cette teneur élevée en liquide illustre le haut pouvoir d'absorption

que présentent préférentiellement les composés selon l'invention. Des teneurs en liquide encore supérieures peuvent être employées, en particulier dans le cas du chlorhydrate de choline.

5 Il est à noter que les composés selon l'invention peuvent permettre un relargage plus rapide et/ou facile du liquide, notamment de la vitamine E (ou de son acétate), dans son milieu d'utilisation, par exemple le corps de l'animal.

Les compositions conditionnées conformes à l'invention, du fait de la présence du composé décrit précédemment, présentent, de manière préférée, un poussierage très faible voire nul et une très bonne fluidité (coulabilité), combinés  
10 à une densité plutôt élevée.

La présente invention est également relative à l'utilisation des composés selon l'invention à titre d'agent antimottant ; de préférence, lesdits composés sont broyés préalablement à cette utilisation, par exemple jusqu'à une taille des  
15 particules comprise entre 1 et 100  $\mu\text{m}$ , notamment entre 2 et 50  $\mu\text{m}$ . Ils peuvent être employés comme agent antimottant dans l'alimentation humaine, par exemple les poissons, les fromages, le sucre, le polydextrose, les arômes, les fruits séchés, la poudre de café, thé, cacao, dans l'alimentation animale, par exemple les formulations, les rations, et également dans l'agriculture, la détergence, la pharmacie, la cosmétique et diverses applications industrielles  
20 (telles que caoutchouc/polymères, toner, poudre d'extincteur, béton, poudre de latex).

Elle concerne également leur utilisation comme agent d'aide au procédé d'atomisation de liquide, au procédé de broyage de solide, et, notamment en détergence et pharmacie, comme agent d'aide au pastillage et/ou tablettage ; de  
25 préférence, lesdits composés sont broyés préalablement à ces utilisations, par exemple jusqu'à une taille des particules comprise entre 1 et 100  $\mu\text{m}$ , notamment entre 2 et 50  $\mu\text{m}$ .

Comme agent d'aide à l'atomisation de liquide, il peut permettre, ajouté au liquide qui va être séché par atomisation, d'éviter le collage au niveau des parois  
30 de l'atomiseur et aussi d'obtenir une poudre finale non-mottée et présentant une bonne coulabilité (application possible : domaine du réengraissage du lait).

Comme agent d'aide au broyage de poudre, il peut permettre, ajouté à une poudre au niveau du broyeur, de mieux broyer ladite poudre et aussi d'obtenir une  
35 poudre finale non-mottée et présentant une bonne coulabilité (application possible : domaine des polymères).

Dans le cas de leur utilisation, de préférence après broyage, comme agent antimottant, agent d'aide au procédé d'atomisation de liquide, au procédé de broyage de solide ou au pastillage/tablettage, les composés selon l'invention ont

comme avantage important d'avoir une valeur nutritive et d'être utilisables simultanément comme additif nutritionnel notamment pour animaux.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

5

### EXEMPLE 1

1) Dans un réacteur en acier inoxydable muni d'un système d'agitation par hélices et d'un chauffage par double enveloppe, on introduit :

10

- 345 litres d'eau

- 7,5 kg de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

- 588 litres de silicate de sodium aqueux présentant un rapport pondéral  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  égal à 3,5 et une densité à 20 °C égale à 1,133.

15

La concentration en silicate exprimée en  $\text{SiO}_2$  dans le pied de cuve initial est ainsi de 85 g/l. Le mélange est alors porté à une température de 82 °C tout en le maintenant sous agitation. On y introduit ensuite 387 litres d'acide sulfurique dilué, de densité à 20 °C égale à 1,050, jusqu'à obtenir dans le milieu réactionnel une valeur de pH (mesurée à sa température) égale à 8,0. La température de la réaction est de 82 °C pendant les 25 premières minutes ; elle est ensuite portée

20

de 82 à 92 °C en 15 minutes, puis maintenue à 92 °C jusqu'à la fin de la réaction. On introduit ensuite (c'est-à-dire lorsque le pH du milieu réactionnel a atteint la valeur de 8,0) conjointement dans le milieu réactionnel 82 litres de silicate de sodium aqueux du type décrit ci-avant et 134 litres d'acide sulfurique, également du type décrit ci-avant, cette introduction simultanée d'acide et de silicate étant

25

réalisée de manière telle que le pH du milieu réactionnel, pendant la période d'introduction, soit constamment égal à  $8,0 \pm 0,1$ . Après introduction de la totalité du silicate, on continue à introduire de l'acide dilué pendant 9 minutes de manière à amener le pH du milieu réactionnel à une valeur égale à 5,2. Après cette introduction d'acide, on maintient la bouillie réactionnelle obtenue pendant 5

30

minutes sous agitation.

La durée totale de la réaction est de 118 minutes.

35

On obtient ainsi une bouillie ou suspension de silice précipitée qui est ensuite filtrée et lavée au moyen d'un filtre presse à plateaux verticaux (lesdits plateaux étant équipés de membrane déformable permettant de comprimer le gâteau de filtration par introduction d'air sous pression), à une pression de 4,5 bars et pendant le temps nécessaire afin d'obtenir un gâteau de silice dont la perte au feu est égale à 80,5 % (donc un taux de matière sèche de 19,5 % en poids).

Le gâteau obtenu est ensuite fluidifié par action mécanique et chimique (ajout d'une quantité d'aluminate de sodium correspondant à un rapport pondéral  $\text{Al/SiO}_2$  de 3000 ppm) ; pendant cette opération, on ajoute de l'eau de manière à obtenir une bouillie ayant une perte au feu égale à 81,0 % (donc un taux de matière sèche de 19,0 % en poids). Après cette opération de délitage, la suspension résultante R, de pH égal à 6,4, est séchée au moyen d'un atomiseur à buses monofluides.

La silice précipitée obtenue se présente sous forme de billes sensiblement sphériques et possède les caractéristiques suivantes :

	- surface spécifique BET	159 m <sup>2</sup> /g
	- diamètre médian $d_{50}$	174 $\mu\text{m}$
	- prise d'huile DOP	296 ml/100g
15	- volume poreux ( $V_{d1}$ ) constitué par les pores de $d < 1 \mu\text{m}$	2,0 cm <sup>3</sup> /g
	- DRT	0,27
	- DNT	0,24
	- Indice de Carr $I_c$	0,111
20	- résistance à l'attrition	
	$R_{at2}$	83 %
	$R_{at5}$	56 %
	$R_{at10}$	18 %

2) On met de l'acétate de vitamine E sur le support formé par la silice préparée en 1).

La mise sur support de l'acétate de vitamine E s'effectue dans un mélangeur en V de 7 litres de marque Patterson Kelley tournant à 20 tours/mn, avec un axe intérieur tournant à 1900 tours/mn, muni de plaques au travers desquelles est pulvérisé l'acétate de vitamine E et sur lesquelles sont fixés des couteaux émotteurs.

On charge 800 g de la silice préparée en 1) dans le mélangeur, puis on pulvérise 978 g d'acétate de vitamine E à une température de 80 °C sur cette silice pendant 10 minutes. On maintient l'agitation pour homogénéiser durant 5 minutes supplémentaires.

La composition conditionnée alors obtenue contient 45 % en poids de silice précipitée et 55 % en poids d'acétate de vitamine E et possède les caractéristiques supplémentaires suivantes :



---

- DRT	0,58
- DNT	0,53
- Indice de Carr Ic	0,086

---

5

EXEMPLE 2

1) 156 kg d'une suspension de silice précipitée R telle que préparée en 1),  
 ayant un taux de matière sèche de 19,0 % en poids, sont chargés dans un bac en  
 10 inox de 300 litres muni d'un agitateur à pâles. Cette suspension est pompée et  
 envoyée en boucle dans un réacteur de 60 litres muni d'un agitateur tri-pâle. On  
 ajoute à cette suspension, se trouvant à une température d'environ 20 °C, au  
 niveau de ce réacteur 10 kg de poudre de phosphate mono-calciq (soit 25 % en  
 poids de phosphate de calcium par rapport au poids en sec de phosphate de  
 15 calcium + silice), commercialisé sous le nom IBEX\* MCP par la société Rhodia  
 Consumer Specialties, à l'aide d'un dosomètre à vis sans fin, et 40 kg d'eau, le  
 temps d'introduction étant d'environ 1 heure. La suspension résultante est ensuite  
 séchée au moyen d'un atomiseur à buses monofluides.

20 Le composé obtenu, formé de silice précipitée et de phosphate de calcium,  
 se présente sous forme de billes sensiblement sphériques et possède les  
 caractéristiques suivantes :

	- surface spécifique BET	103 m <sup>2</sup> /g
25	- diamètre médian d <sub>50</sub>	136 µm
	- prise d'huile DOP	241 ml/100g
	- volume poreux (V <sub>d1</sub> ) constitué par les pores de d < 1 µm	1,7 cm <sup>3</sup> /g
	- DRT	0,33
30	- DNT	0,30
	- Indice de Carr Ic	0,091
	- résistance à l'attrition	
	R <sub>at2</sub>	84 %
	R <sub>at5</sub>	57 %
35	R <sub>at10</sub>	25 %

Ce composé selon l'invention est donc plus dense que la silice précipitée  
 obtenue dans l'exemple 1. Il possède de plus une fluidité améliorée (Indice de

Carr plus faible) et une meilleure résistance à l'attrition, tout en présentant des propriétés nutritionnelles.

2) On met de l'acétate de vitamine E sur le support formé par le composé (mixte silice-phosphate) préparé en 1).

La mise sur support de l'acétate de vitamine E s'effectue dans un mélangeur en V de 7 litres de marque Patterson Kelley tournant à 20 tours/mn, avec un axe intérieur tournant à 1900 tours/mn, muni de plaques au travers desquelles est pulvérisé l'acétate de vitamine E et sur lesquelles sont fixés des couteaux émotteurs.

On charge 1000 g du composé préparé en 1) dans le mélangeur, puis on pulvérise 1222 g d'acétate de vitamine E à une température de 80 °C sur ce composé pendant 10 minutes. On maintient l'agitation pour homogénéiser durant 5 minutes supplémentaires.

La composition conditionnée alors obtenue contient 45 % en poids de mixte silice-phosphate et 55 % en poids d'acétate de vitamine E et possède les caractéristiques supplémentaires suivantes :

- DRT	0,71
- DNT	0,65
- Indice de Carr Ic	0,084

Ainsi, cette composition conditionnée à base d'un support mixte silice-phosphate, sous forme de billes sensiblement sphériques, présente une bonne fluidité, ce qui est illustré par un faible Indice de Carr, cette fluidité étant même améliorée par rapport à celle de la composition conditionnée préparée dans l'exemple 1. Sa densité est également plus élevée.

### EXEMPLE 3

30

1) 156 kg d'une suspension de silice précipitée R telle que préparée en 1), ayant un taux de matière sèche de 19,0 % en poids, sont chargés dans un bac en inox de 300 litres muni d'un agitateur à pâles. Cette suspension est pompée et envoyée en boucle dans un réacteur de 60 litres muni d'un agitateur tri-pâle. On ajoute à cette suspension, se trouvant à une température d'environ 20 °C, au niveau de ce réacteur 9,9 kg de poudre de phosphate tri-calcique (soit 25 % en poids de phosphate de calcium par rapport au poids en sec de phosphate de calcium + silice), commercialisé sous le nom TCP 118 FG par la société Rhodia

Consumer Specialties, à l'aide d'un dosomètre à vis sans fin, et 41 kg d'eau, le temps d'introduction étant d'environ 1 heure. La suspension résultante est ensuite séchée au moyen d'un atomiseur à buses monofluides.

5 Le composé obtenu, formé de silice précipitée et de phosphate de calcium, se présente sous forme de billes sensiblement sphériques et possède les caractéristiques suivantes :

10	- surface spécifique BET	129 m <sup>2</sup> /g
	- diamètre médian d <sub>50</sub>	154 µm
	- prise d'huile DOP	252 ml/100g
	- volume poreux (V <sub>d1</sub> ) constitué par les pores de d < 1 µm	1,6 cm <sup>3</sup> /g
15	- DRT	0,31
	- DNT	0,28
	- Indice de Carr Ic	0,097
	- résistance à l'attrition	
20	R <sub>at2</sub>	84 %
	R <sub>at5</sub>	56 %
	R <sub>at10</sub>	19 %

25 Ce composé selon l'invention est donc plus dense que la silice précipitée obtenue dans l'exemple 1. Il possède de plus une fluidité améliorée (Indice de Carr plus faible) et une meilleure résistance à l'attrition, tout en présentant des propriétés nutritionnelles.

2) On met de l'acétate de vitamine E sur le support formé par le composé (mixte silice-phosphate) préparé en 1).

30 La mise sur support de l'acétate de vitamine E s'effectue dans un mélangeur en V de 7 litres de marque Patterson Kelley tournant à 20 tours/mn, avec un axe intérieur tournant à 1900 tours/mn, muni de plaques au travers desquelles est pulvérisé l'acétate de vitamine E et sur lesquelles sont fixés des couteaux émotteurs.

35 On charge 900 g du composé préparé en 1) dans le mélangeur, puis on pulvérise 1100 g d'acétate de vitamine E à une température de 80 °C sur ce composé pendant 10 minutes. On maintient l'agitation pour homogénéiser durant 5 minutes supplémentaires.

La composition conditionnée alors obtenue contient 45 % en poids de mixte silice-phosphate et 55 % en poids d'acétate de vitamine E et possède les caractéristiques supplémentaires suivantes :

5	- DRT	0,70
	- DNT	0,64
	- Indice de Carr Ic	0,0857

10 Ainsi, cette composition conditionnée à base d'un support mixte silice-phosphate, sous forme de billes sensiblement sphériques, présente une bonne fluidité, ce qui est illustré par un faible Indice de Carr. Sa densité est plus élevée que celle de la composition conditionnée préparée dans l'exemple 1.

#### EXEMPLE 4

15 178 kg d'une suspension de silice précipitée R telle que préparée en 1), ayant un taux de matière sèche de 19,0 % en poids, sont chargés dans un bac en inox de 300 litres muni d'un agitateur à pâles. Cette suspension est pompée et envoyée en boucle dans un réacteur de 60 litres muni d'un agitateur tri-pâle. On  
20 ajoute à cette suspension, se trouvant à une température d'environ 20 °C, au niveau de ce réacteur 22,3 kg de poudre de phosphate tri-calcique (soit 40 % en poids de phosphate de calcium par rapport au poids en sec de phosphate de calcium + silice), commercialisé sous le nom TCP 118 FG par la société Rhodia Consumer Specialties, à l'aide d'un dosomètre à vis sans fin, et 41 kg d'eau, le  
25 temps d'introduction étant d'environ 1 heure. La suspension résultante est ensuite séchée au moyen d'un atomiseur à buses monofluides.

30 Le composé obtenu, formé de silice précipitée et de phosphate de calcium, se présente sous forme de billes sensiblement sphériques et possède les caractéristiques suivantes :

	- surface spécifique BET	112 m <sup>2</sup> /g
	- diamètre médian d <sub>50</sub>	144 µm
	- prise d'huile DOP	240 ml/100g
35	- volume poreux (V <sub>a1</sub> ) constitué par les pores de d < 1 µm	1,5 cm <sup>3</sup> /g
	- DRT	0,36
	- DNT	0,33

	- Indice de Carr lc	0,083
	- résistance à l'attrition	
	$R_{at2}$	83 %
	$R_{at5}$	55 %
5	$R_{at10}$	18 %

10 Ce composé selon l'invention est donc plus dense que la silice précipitée obtenue dans l'exemple 1. Il possède de plus une fluidité très améliorée (Indice de Carr bien plus faible) tout en conservant une résistance à l'attrition satisfaisante, et tout en présentant des propriétés nutritionnelles.

### REVENDICATIONS

- 5      1- Composé susceptible d'être obtenu par séchage par atomisation d'une suspension S contenant une silice précipitée et un phosphate choisi parmi les phosphates d'éléments des groupes Ia ou IIa de la Classification Périodique des Eléments et les phosphates de terres rares.
- 10     2- Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite suspension S est obtenue par mélange de deux précurseurs d'un phosphate choisi parmi les phosphates d'éléments des groupes Ia ou IIa de la Classification Périodique des Eléments et les phosphates de terres rares, avec une suspension de silice précipitée, et éventuellement délitage du mélange obtenu.
- 15     3- Composé selon la revendication 2, caractérisé en ce que ladite suspension de silice précipitée est obtenue par délitage d'un gâteau de filtration issu de la réaction de précipitation de ladite silice.
- 20     4- Composé selon l'une des revendications 2 et 3, caractérisé en ce que ladite suspension de silice précipitée présente un taux de matière sèche compris entre 16 et 24 % en poids, en particulier entre 18 et 24 % en poids.
- 25     5- Composé selon l'une des revendications 2 à 4, caractérisé en ce que les deux précurseurs dudit phosphate sont ajoutés, chacun sous forme solide ou sous forme d'une solution aqueuse, dans ladite suspension de silice précipitée, dans des conditions telles que ledit phosphate se forme, le précurseur apportant la partie phosphate proprement dite étant, de préférence, ajouté le premier.
- 30     6- Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite suspension S est obtenue par mélange, d'une part, soit d'une silice précipitée constituée par un gâteau de filtration issu de la réaction de précipitation de ladite silice, soit d'une suspension de silice précipitée, de préférence obtenue par délitage d'un gâteau de filtration issu de la réaction de précipitation de ladite silice, avec, d'autre part, un phosphate choisi parmi les phosphates d'éléments des groupes Ia ou IIa de la Classification Périodique des Eléments et les phosphates de terres rares, et, 35 éventuellement délitage du mélange obtenu.

7- Composé selon la revendication 6, caractérisé en ce que ladite suspension de silice précipitée présente un taux de matière sèche compris entre 16 et 24 % en poids, en particulier entre 18 et 24 % en poids.

5 8- Composé selon l'une des revendications 6 et 7, caractérisé en ce que ledit phosphate est ajouté sous forme solide, de l'eau étant éventuellement ajoutée également.

10 9- Composé selon l'une des revendications 6 et 7, caractérisé en ce que ledit phosphate est ajouté sous forme d'une suspension.

15 10- Composé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que ladite suspension S présente immédiatement avant son séchage un taux de matière sèche compris entre 16 et 24 % en poids, en particulier entre 18 et 24 % en poids.

11- Composé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que ledit séchage est effectué au moyen d'un atomiseur à buses.

20 12- Composé formé de silice précipitée et d'au moins un phosphate choisi parmi les phosphates d'éléments des groupes Ia ou IIa de la Classification Périodique des Eléments et les phosphates de terres rares, ledit composé se présentant sous forme de billes sensiblement sphériques.

25 13- Composé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que ledit phosphate est choisi parmi les phosphates de sodium, de potassium, de calcium, de magnésium et de terres rares.

30 14- Composé selon l'une des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que ledit phosphate est un phosphate de calcium, en particulier un phosphate mono-calcique (MCP), un phosphate di-calcique (DCP) ou un phosphate tri-calcique (TCP).

35 15- Composé selon la revendication 14, caractérisé en ce que ledit phosphate de calcium est un phosphate mono-calcique (MCP) ou un phosphate di-calcique (DCP).

- 16- Composé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce qu'il possède une teneur en phosphate d'au moins 10 % en poids, de préférence d'au moins 20 % en poids.
- 5 17- Composé selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce qu'il possède une teneur en phosphate comprise entre 20 et 60 % en poids, en particulier entre 20 et 50 % en poids.
- 10 18- Composé selon l'une des revendications 1 à 17, caractérisé en ce qu'il possède une densité de remplissage à l'état tassé (DRT) supérieure à 0,29.
- 15 19- Composé selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisé en ce qu'il possède une prise d'huile DOP supérieure à 170 ml/100g, en particulier supérieure à 210 ml/100g.
- 20 21- Composé selon l'une des revendications 1 à 19, caractérisé en ce qu'il possède une prise d'huile DOP supérieure à la prise d'huile DOP de la composition obtenue par mélange à sec de ladite silice précipitée sous forme solide et dudit phosphate sous forme solide.
- 25 22- Composé selon l'une des revendications 1 à 21, caractérisé en ce qu'il présente un volume poreux ( $V_{d1}$ ) constitué par les pores de diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  d'au moins 1,2  $\text{cm}^3/\text{g}$ , en particulier d'au moins 1,3  $\text{cm}^3/\text{g}$ .
- 30 23- Composé selon l'une des revendications 1 à 22, caractérisé en ce qu'il possède surface spécifique BET est généralement comprise entre 60 et 250  $\text{m}^2/\text{g}$ , en particulier entre 90 et 200  $\text{m}^2/\text{g}$ .
- 35 24- Composé selon l'une des revendications 1 à 23, caractérisé en ce qu'il présente un indice de Carr inférieur à 0,1.
- 25- Composé selon l'une des revendications 1 à 24, caractérisé en ce qu'il possède :
- une résistance à l'attrition  $R_{a12}$  d'au moins 60 %, en particulier d'au moins 80 %, et/ou
  - une résistance à l'attrition  $R_{a15}$  d'au moins 50 %, en particulier d'au moins 55 %, et/ou



- 
- 16- Composé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce qu'il possède une teneur en phosphate d'au moins 10 % en poids, de préférence d'au moins 20 % en poids.
- 
- 5 17- Composé selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce qu'il possède une teneur en phosphate comprise entre 20 et 60 % en poids, en particulier entre 20 et 50 % en poids.
- 
- 10 18- Composé selon l'une des revendications 1 à 17, caractérisé en ce qu'il possède une densité de remplissage à l'état tassé (DRT) supérieure à 0,29.
- 19- Composé selon l'une des revendications 1 à 18, caractérisé en ce qu'il possède une prise d'huile DOP supérieure à 170 ml/100g, en particulier supérieure à 210 ml/100g.
- 15 20- Composé selon l'une des revendications 1 à 19, caractérisé en ce qu'il possède une prise d'huile DOP supérieure à la prise d'huile DOP de la composition obtenue par mélange à sec de ladite silice précipitée sous forme solide et dudit phosphate sous forme solide.
- 20 21- Composé selon l'une des revendications 1 à 20, caractérisé en ce qu'il présente un volume poreux ( $V_{d1}$ ) constitué par les pores de diamètre inférieur à 1  $\mu\text{m}$  d'au moins 1,2  $\text{cm}^3/\text{g}$ , en particulier d'au moins 1,3  $\text{cm}^3/\text{g}$ .
- 25 22- Composé selon l'une des revendications 1 à 21, caractérisé en ce qu'il possède surface spécifique BET est généralement comprise entre 60 et 250  $\text{m}^2/\text{g}$ , en particulier entre 90 et 200  $\text{m}^2/\text{g}$ .
- 30 23- Composé selon l'une des revendications 1 à 22, caractérisé en ce qu'il présente un indice de Carr inférieur à 0,1.
- 24- Composé selon l'une des revendications 1 à 23, caractérisé en ce qu'il possède :
- 35 - une résistance à l'attrition  $R_{at2}$  d'au moins 60 %, en particulier d'au moins 80 %, et/ou
- une résistance à l'attrition  $R_{at5}$  d'au moins 50 %, en particulier d'au moins 55 %, et/ou

- une résistance à l'attrition  $R_{at10}$  d'au moins 15 %, en particulier d'au moins 17 %.

26- Composé selon l'une des revendications 1 à 25, ledit composé se présentant  
5 sous forme de billes pleines sensiblement sphériques.

27- Composé selon l'une des revendications 1 à 26, ledit composé se présentant sous forme de billes sensiblement sphériques, non poussiérantes.

10 28- Composé selon l'une des revendications 1 à 27, ledit composé se présentant sous forme de billes sensiblement sphériques dont le diamètre médian  $d_{50}$  est d'au moins 80  $\mu\text{m}$ , de préférence d'au moins 100  $\mu\text{m}$ .

15 29- Composition conditionnée comprenant au moins un liquide absorbé sur un support, caractérisée en ce que ledit support est formé par le composé selon l'une des revendications 1 à 28.

20 30- Composition selon la revendication 29, caractérisée en ce que ladite composition présente une teneur en liquide d'au moins 50 % en poids, en particulier comprise entre 50 et 70 % en poids.

25 31- Composition selon l'une des revendications 29 et 30, caractérisée en ce que ledit liquide est un additif liquide, en particulier un complément liquide d'alimentation animale.

32- Composition selon l'une des revendications 29 à 31, caractérisée en ce que ledit liquide est la vitamine E, l'acétate de vitamine E ou le chlorhydrate de choline.

30 33- Utilisation d'un composé selon l'une des revendications 1 à 28 comme support de liquide, en particulier d'additif liquide tel qu'un complément liquide d'alimentation animale.

35 34- Utilisation selon la revendication 33 comme support d'additif liquide, en particulier de complément liquide d'alimentation animale, et simultanément comme additif nutritionnel pour animaux.

- une résistance à l'attrition  $R_{at10}$  d'au moins 15 %, en particulier d'au moins 17 %.

5 25- Composé selon l'une des revendications 1 à 24, ledit composé se présentant sous forme de billes pleines sensiblement sphériques.

26- Composé selon l'une des revendications 1 à 25, ledit composé se présentant sous forme de billes sensiblement sphériques, non poussierantes.

10 27- Composé selon l'une des revendications 1 à 26, ledit composé se présentant sous forme de billes sensiblement sphériques dont le diamètre médian  $d_{50}$  est d'au moins 80  $\mu\text{m}$ , de préférence d'au moins 100  $\mu\text{m}$ .

15 28- Composition conditionnée comprenant au moins un liquide absorbé sur un support, caractérisée en ce que ledit support est formé par le composé selon l'une des revendications 1 à 27.

20 29- Composition selon la revendication 28, caractérisée en ce que ladite composition présente une teneur en liquide d'au moins 50 % en poids, en particulier comprise entre 50 et 70 % en poids.

25 30- Composition selon l'une des revendications 28 et 29, caractérisée en ce que ledit liquide est un additif liquide, en particulier un complément liquide d'alimentation animale.

31- Composition selon l'une des revendications 28 à 30, caractérisée en ce que ledit liquide est la vitamine E, l'acétate de vitamine E ou le chlorhydrate de choline.

30 32- Utilisation d'un composé selon l'une des revendications 1 à 27 comme support de liquide, en particulier d'additif liquide tel qu'un complément liquide d'alimentation animale.

35 33- Utilisation selon la revendication 32 comme support d'additif liquide, en particulier de complément liquide d'alimentation animale, et simultanément comme additif nutritionnel pour animaux.

35- Utilisation selon l'une des revendications 33 et 34, caractérisée en ce que ledit liquide est la vitamine E, l'acétate de vitamine E ou le chlorhydrate de choline.

- 5 36- Utilisation d'un composé selon l'une des revendications 1 à 28 comme agent antimottant, ledit composé ayant été de préférence broyé préalablement.

- 10 37- Utilisation d'un composé selon l'une des revendications 1 à 28 comme agent d'aide au procédé d'atomisation de liquide, au procédé de broyage de solide, au pastillage et/ou tablettage, ledit composé ayant été de préférence broyé préalablement.

38- Utilisation selon l'une des revendications 36 et 37 et simultanément comme additif nutritionnel pour animaux.

34- Utilisation selon l'une des revendications 32 et 33, caractérisée en ce que ledit liquide est la vitamine E, l'acétate de vitamine E ou le chlorhydrate de choline.

5 35- Utilisation d'un composé selon l'une des revendications 1 à 27 comme agent antimottant, ledit composé ayant été de préférence broyé préalablement.

10 36- Utilisation d'un composé selon l'une des revendications 1 à 27 comme agent d'aide au procédé d'atomisation de liquide, au procédé de broyage de solide, au pastillage et/ou tablettage, ledit composé ayant été de préférence broyé préalablement.

37- Utilisation selon l'une des revendications 35 et 36 et simultanément comme additif nutritionnel pour animaux.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

**BREVET D'INVENTION**  
**CERTIFICAT D'UTILITÉ**  
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 2..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 W / 260899

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		R 02121	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		02 10836	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) Composé formé de silice précipitée et de phosphate et son utilisation comme support de liquide à apport nutritionnel et comme agent antimottant à apport nutritionnel.			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> RHODIA CHIMIE 26, quai Alphonse Le Gallo 92512 BOULOGNE-BILLANCOURT CEDEX			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		FERLIN	
Prénoms		Patrick	
Adresse	Rue	67, boulevard Serrurier	
	Code postal et ville	75019	PARIS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		LEITE	
Prénoms		Lorraine	
Adresse	Rue	26, rue Alphonse Penaud	
	Code postal et ville	75020	PARIS
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		LAHARY	
Prénoms		Pierre-Yves	
Adresse	Rue	26, rue Malesherbes	
	Code postal et ville	69006	LYON
Société d'appartenance (facultatif)			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) 01/08/03 Marc DELENNE Direction de la Propriété Industrielle			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'Informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ



N° 11235\*02

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

## DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2. / 2..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		R-02121	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		02 10836	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) Composé formé de silice précipitée et de phosphate et son utilisation comme support de liquide à apport nutritionnel et comme agent antimottant à apport nutritionnel.			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> RHODIA CHIMIE 26, quai Alphonse Le Gallo 92512 BOULOGNE-BILLANCOURT CEDEX			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		VALERO	
Prénoms		Rémi	
Adresse	Rue	41, rue Joliot Curie	
	Code postal et ville	69005	LYON
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) 01/08/03 Marc DELENNE Direction de la Propriété Industrielle			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.